

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-070360

出 願 人

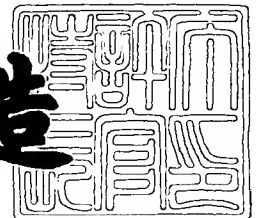
Applicant(s):

東ソー株式会社

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110493

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-0425
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号

【氏名】 原 靖

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市政所4丁目6番6-306号

【氏名】 青木 雅裕

【発明者】

【住所又は居所】 山口県光市岩狩1丁目25番12号

【氏名】 林 博明

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 田代 圓

【電話番号】 (03)5427-5134

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-369625

【出願日】 平成12年11月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-399154

【出願日】 平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2001-070360

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト剥離剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤。

【請求項 2】 第四級アンモニウム塩が、第四級アンモニウムヒドロキシド又は第四級アンモニウム炭酸塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 3】 第四級アンモニウム塩が、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウム塩、炭酸テトラアルキルアンモニウム又は炭酸トリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウムであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 4】 過酸化物が、過酸化水素、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、有機過酸、及び有機ヒドロパーオキシドからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 5】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 6】 水溶性有機溶媒が、スルホキシド類、スルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、アミド類、ラクタム類、イミダゾリジノン類、グリコール類、及びグリコールエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 7】 チタン酸化物を剥離することを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術野】

本発明は、半導体集積回路、プリント配線基板、液晶の製造工程におけるフォ

トレジスト層及びチタン酸化物を剥離するための剥離剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路は、基体上にフォトレジストを塗布し、露光、現像の後、エッチングを行い、回路を形成した後、フォトレジストを基体上から剥離するか、回路形成の後、アッシングを行い、レジストを除去した後、残ったレジスト残渣を剥離する方法で製造される。フォトレジストを基体上から剥離するため、あるいはレジスト残渣を基体上から剥離するため、従来、様々なレジスト剥離剤が提案されてきた。特開昭62-49355号公報にはアルカノールアミン類を用いたレジスト剥離液組成物が開示されている。ところが、アルカノールアミンを用いた剥離液組成物では、ドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理をされ無機物的性質に変質したレジスト残渣の剥離には不十分となっている。また、最新のサブミクロン処理技術では、TiN, TiSiなどを含む金属材料が使用されるが、これらの金属材料を使用した場合、処理中にチタン酸化物などの安定な副産物が生じる。チタン酸化物は従来使用されてきたアルカノールアミンでは剥離することができなかった。

【0003】

そこで、最近になってより剥離性の優れたレジスト用剥離液組成物としてヒドロキシルアミンを含むものが提案された。例えば特開平4-289866号公報には、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンを含むレジスト用剥離液組成物が、特開平6-266119号公報にはヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、カテコールを含むレジスト用剥離液組成物が提案されている。このヒドロキシルアミンを含むレジスト用剥離組成物は、優れたチタン酸化物剥離性を示すものの、不安定な化合物のため、分解、爆発などの危険性がある。またヒドロキシルアミンは、腐食性が高く配線材料のアルミを侵すため防食剤の添加が必要であり、しかも銅と接触すると爆発的に分解するため銅配線に対しては使用できなかった。

【0004】

さらに、過酸化水素と酸を組み合わせたレジスト剥離剤も提案（特開昭64-

15740号公報)されているが、これは無機的に変質したレジスト残渣は剥離できるものの、塩基性で溶解するアルカリ現像型のフォトリソグレイスの剥離には最適とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来提案されてきたレジスト剥離剤は、剥離性、特にチタン酸化物の剥離性が不十分であったり、腐食性が高い、分解、爆発の危険性があるなどの問題があった。そのため、本発明の目的は、腐食性が低く、しかも爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト剥離剤について鋭意検討した結果、過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなるレジスト剥離剤が、レジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性に優れ、しかも第四級アンモニウム炭酸塩を用いると配線材料に対して腐食性が低いレジスト剥離剤ができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤である。

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

本発明のレジスト剥離剤の必須成分は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩である。

【0010】

本発明のレジスト剥離剤に使用される過酸化物とは、過酸化水素、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、有機過酸、及び有機ハイドロパーオキシドからなる群より選ばれる少なくとも一種である。

【0011】

過酸化水素は、無水、水溶液のほかに、尿素や第四級アンモニウム塩などの過酸化水素化物も使用できる。ただし、最も一般的には水溶液である。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物とは、第四級アンモニウム塩に対し、過酸化水素が結晶水のように配位したものを言う。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物は、安定な化合物であり、結晶の形で、空气中、室温で単離することも可能である。本発明のレジスト剥離剤には過酸化水素以外の成分も存在するため過酸化水素水の濃度を限定することは困難であるが、レジスト剥離性能が十分に発揮されるまで水を除去するのに多大な時間と労力を要することや、第四級アンモニウム塩と混合した際に発熱、分解が生じ取扱が困難になること等を考慮すると、0.1%～80%の過酸化水素水を使用するのが好ましい。

【0012】

過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩などの無機過酸塩は、アンモニア、アミンとの塩、又は第四級アンモニウム塩として使用するのが好ましい。それ以外の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩などを使用することもできるが、金属イオンの除去が必要となり、工業的には有利でない。例えば、無機過酸化塩を例示すると、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、過炭酸アンモニウム等が挙げられるが、これら以外の塩を使用しても一向に差し支えない。

【0013】

有機過酸としては、第四級アンモニウム塩と混合しても安定であれば、化合物は特に限定されないが、あえて例示すると、過ギ酸、過酢酸、過酸化ベンゾイル、*m*-クロロ過安息香酸などが挙げられる。

【0014】

有機ハイドロパーオキシドとは、一般式 $R-O-O-H$ （ R はアルキル、アリールなどを表す）で示される化合物であり、例示すると、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クミルハイドロパーオキシドなどが挙げられる。

【0015】

本発明のレジスト剥離剤に使用できる第四級アンモニウム塩は、アルカリ性を示すものならいずれも使用することができるが、第四級アンモニウムヒドロキシ

ド、第四級アンモニウム炭酸塩、第四級アンモニウム重炭酸塩、第四級アンモニウムカルボン酸塩、又は第四級アンモニウムフェノール塩などが使用することができる。レジスト剥離性、チタン酸化物剥離性には第四級アンモニウムヒドロキシドが好ましく、配線材料等への腐食性が低いものとしては第四級アンモニウム炭酸塩が好ましい。第四級アンモニウムヒドロキシドを例示すると、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド (TMHEAH) などのトリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

【0016】

第四級アンモニウム炭酸塩を例示すると、炭酸テトラメチルアンモニウム (TMAC)、炭酸テトラエチルアンモニウム、炭酸テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPAC)、炭酸トリエチルメチルアンモニウム、炭酸ドデシルトリメチルアンモニウム、炭酸ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMAC) などの炭酸テトラアルキルアンモニウム、炭酸トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム (TMHEAC) などの炭酸トリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウムが挙げられる。

【0017】

本発明のレジスト剥離剤は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩以外に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0018】

本発明に用いるアミン類としては、レジスト剥離剤として一般に使用されるアミン類を添加しても良い。具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N

、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリンなどのアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、トリエチレンジアミンなどのエチレンアミン類、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルピペラジン、N、N、N'-トリメチルアミノエチルピペラジンなどのN-アルキルエチレンアミン類、エチレンアミン以外のプロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、モルホリン、シクロヘキシルアミン、2-エチル-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリンなどのモノアミン類、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類が挙げられる。また、腐食、危険性を鑑みれば好ましいことではないが、ヒドロキシルアミン類も添加することができる。これらアミン類は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0019】

本発明に用いる水溶性有機溶媒としては、レジスト剥離剤として一般に使用しているものを使用することができる。水溶性有機溶媒を例示すると、ジメチルスルホキシド(DMSO)などのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリド

ンなどのラクタム類、1, 3-ジメジルー2-イミダゾリジノンなどのイミダゾリジノン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類が挙げられる。これら水溶性有機溶媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0020】

過酸化物、第四級アンモニウム塩、水、アミン類、及び水溶性有機溶媒の比率は、それぞれ使用する化合物が異なると変化するため、限定することは困難であるが、好ましくは、過酸化物が0.1～30重量%、第四級アンモニウム塩が1～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～50重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。さらに好ましくは、過酸化物が0.5～25重量%、第四級アンモニウム塩が5～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～40重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。特に好ましくは、過酸化物が1～25重量%、第四級アンモニウム塩が5～40重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～30重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。この範囲をはずれても使用できないことはないが、レジストの剥離性、安定性が低下する。

【0021】

本発明のレジスト剥離剤は、レジストを剥離する際に各成分を添加して使用しても良いし、あらかじめ各成分を混合しておいてから使用しても良い。

【0022】

本発明のレジスト剥離剤は、ポジ型、ネガ型を含めて、アルカリ水溶液で現像

できるレジストに利用できる。

【0023】

本発明のレジスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物などを剥離するのに用いられる。また、チタン酸化物などの副生成物を剥離するのに用いられる。チタン酸化物には4価、3価、2価の酸化物があり、4価のチタン酸化物（二酸化チタン）が最も難溶性で剥離しにくい、本発明のレジスト剥離剤は、最も難溶性なチタン酸化物（二酸化チタン）を含め、いずれのチタン酸化物も剥離することができる。その際には、加熱、超音波などで剥離を促進しても良い。

【0024】

本発明のレジスト剥離剤の使用方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法を使用しても一向に差し支えない。

【0025】

【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～実施例19、比較例1～比較例9

シリコンウェハ上に、市販のポジ型フォトレジストを2 μ mの厚みで塗布し、プリバークした。次いで、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像した。エッチングを行った後、プラズマアッシング処理を行った。このシリコンウェハを表1に示す剥離液に80℃、30分浸漬し、その後水洗いし、乾燥した。表面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト変質膜の剥離性、及びチタン酸化物の剥離性を調べた。

【0026】

また、金属の腐食性については、各金属（銅、アルミニウム）の試験片を表2に示したレジスト剥離剤に50℃、30分浸漬し、その重量変化、表面観察から評価した。

【0027】

なお、実施例の剥離液は、30℃で第四級アンモニウム塩水溶液に過酸化物を添加し、過剰の水を除き、アミン類、水溶性有機溶媒を添加して調製した。過酸化水素の場合は、35%過酸化水素水を使用し、80℃で第四級アンモニウム塩水溶液に過酸化水素水を添加した。

＜レジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性＞

変質膜の剥離性及びチタン酸化物の剥離性は以下の様に評価した。

【0028】

○：剥離性良好

△：一部残存物有り

×：大部分残存していた

＜金属の腐食性＞

銅、アルミニウムに対する腐食性は以下のように評価した。（但し、ヒドロキシルアミンについては、銅と接触すると分解するため試験ができなかった。）

○：腐食無し

△：一部腐食有り

×：激しい腐食有り

なお、表1、表2の記載を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

【0029】

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TEAH：テトラエチルアンモニウムヒドロキシド

TPAH：テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド

TMHEAH：

トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド

TMAC：炭酸テトラメチルアンモニウム

TPAC：炭酸テトラ-*n*-プロピルアンモニウム

TMHEAC：炭酸トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム

BTMAC：炭酸ベンジルトリメチルアンモニウム

TETA：トリエチレンテトラミン

MEA : モノエタノールアミン

HA : ヒドロキシルアミン

HPO : 過酸化水素

APS : 過硫酸アンモニウム

APB : 過ホウ酸アンモニウム

APC : 過炭酸アンモニウム

BPO : 過酸化ベンゾイル

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

TBHPO : ターシャリーブチルハイドロパーオキシド

DMSO : ジメチルスルホキシド

【0030】

【表1】

	組成（括弧内は重量％）				剥離性	
	第四級アンモニウム塩	過酸化化物	その他		レジスト	チタン酸化物
実施例1	TMAH(16)	HPO(6)	水(78)	—	○	○
実施例2	TMAH(14)	HPO(5)	水(70)	TETA(11)	○	○
実施例3	TMAH(14)	HPO(5)	水(70)	—	○	○
実施例4	TEAH(30)	HPO(15)	水(55)	—	○	○
実施例5	TEAH(16)	HPO(10)	水(60)	TETA(4)	○	○
実施例6	TPAH(7)	HPO(3)	水(90)	—	△	○
実施例7	TMHEAH(20)	HPO(5)	水(75)	—	○	○
実施例8	TMAH(10)	APS(5)	水(85)	—	○	△
実施例9	TMAH(8)	APB(2)	水(90)	—	○	△
実施例10	TEAH(12)	APC(3)	水(85)	—	○	△
実施例11	TEAH(7)	BPO(3)	水(85)	DMSO(5)	○	△
実施例12	TPAH(15)	TBHP(5)	水(75)	TETA(5)	○	△
比較例1	TMAH(16)	—	水(84)	—	△	×
比較例2	—	HPO(6)	水(94)	—	×	△
比較例3	TMAH(100)	—	—	—	△	×
比較例4	—	APS(100)	—	—	×	×
比較例5	MEA(16)	—	水(70)	TETA(4)	△	×
比較例6	HA(16)	—	水(70)	TETA(4)	○	○

【表2】

	組成（括弧内は重量％）				剥離性		腐食性	
	第四級アンモニウム塩	過酸化物	その他		レジスト	チタン酸化物	Al	Cu
実施例13	TMAC(16)	HPO(6)	水(78)	—	○	○	○	○
実施例14	TPAC(16)	HPO(6)	水(78)	—	○	○	○	○
実施例15	BTMAC(16)	HPO(6)	水(78)	—	○	○	○	○
実施例16	TMAC(40)	HPO(15)	水(45)	—	○	○	○	○
実施例17	TMAC(3)	HPO(1)	水(96)	—	○	○	○	○
実施例18	TMAC(5)	HPO(3)	水(82)	DMSO(10)	○	○	○	○
実施例19	TMHEAC(20)	HPO(5)	水(25)	NMP(50)	○	○	○	○
比較例7	TMAH(16)	HPO(6)	水(78)	—	○	○	×	△
比較例8	MEA(16)	—	水(84)	—	△	×	○	×
比較例9	HA(16)	—	水(84)	—	○	○	△	—

【発明の効果】

本発明のレジスト剥離剤は、不安定で危険性の高いヒドロキシルアミンを含まず、剥離性に優れ、しかも金属に対する腐食性の小さいレジスト剥離剤として使用できる。

特2001-070360

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、腐食性が低く、しかも爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【解決手段】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなるレジスト剥離剤を製造し、用いる。

【選択図】 選択図なし

特2001-070360

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-070360
受付番号	50100355036
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 3月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月13日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名 東ソー株式会社